

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Februar 2003 (27.02.2003)

PCT

(10) Internationale-Veröffentlichungsnummer
WO 03/016320 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07F 9/6574,
15/00, B01J 31/22, C07C 45/50

(74) Gemeinsamer Vertreter: OXENO OLEFINCHEMIE
GMBH; Intellectual Property Management, Bau 1042 - PB
15, 45764 Marl (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/08798

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. August 2002 (07.08.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 40 083.7 16. August 2001 (16.08.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): OXENO OLEFINCHEMIE GMBH [DE/DE];
Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHMUTZLER,
Reinhard [DE/DE]; Hermann-Löns-Weg 27, 38304
Wolfenbüttel (DE). NEDA, Ion [DE/DE]; Leonhard 27,
38102 Braunschweig (DE). KUNZE, Christine [DE/DE];
Am Walde 1, 38533 Vordorf (DE). BÖRNER, Armin
[DE/DE]; Im Winkel 40, 18059 Rostock (DE). SELENT,
Detlef [DE/DE]; Andernacher Strasse 2, 10318 Berlin
(DE). BORGMANN, Cornelia [DE/DE]; Reitzenstein-
strasse 8, 45657 Recklinghausen (DE). HESS, Dieter
[DE/DE]; Paul-Schneider-Strasse 16, 45770 Marl (DE).
WIESE, Klaus-Diether [DE/DE]; Tuchmacherweg 8,
45721 Haltern (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

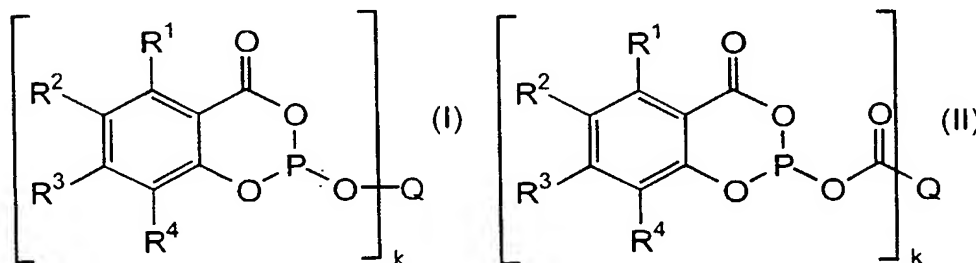
Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: NOVEL PHOSPHITE COMPOUNDS AND THE METAL COMPLEXES THEREOF

(54) Bezeichnung: NEUE PHOSPHITVERBINDUNGEN UND DEREN METALLKOMPLEXE



(57) Abstract: The invention relates to phosphites of formula (I) or (II) and their metal complexes, to the production and use of said phosphites as ligands in catalytic reactions, particularly in methods for the hydroformylation of olefins.

(57) Zusammenfassung: Es werden Phosphite gemäß Formel I oder II und deren Metallkomplexe, die Herstellung, sowie die Verwendung der Phosphite als Liganden in katalytischen Reaktionen, insbesondere in Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen beschrieben.

WO 03/016320 A1

NEUE PHOSPHITVERBINDUNGEN UND DEREN METALLKOMPLEXE

Die vorliegende Erfindung betrifft Phosphite und deren Metallkomplexe, die Herstellung, sowie die Verwendung der Phosphite als Liganden in katalytischen Reaktionen.

5

Die Reaktionen zwischen Olefinverbindungen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators zu den um ein C-Atom reicheren Aldehyden ist als Hydroformylierung (Oxierung) bekannt. Als Katalysatoren in diesen Reaktionen werden häufig Verbindungen der Übergangsmetalle der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente verwendet, insbesondere Verbindungen des Rhodiums und des Kobalts. Die Hydroformylierung mit Rhodiumverbindungen bietet im Vergleich zur Katalyse mit Kobaltverbindungen in der Regel den Vorteil höherer Selektivität und ist damit meistens wirtschaftlicher. Bei der durch Rhodium katalysierten Hydroformylierung werden zumeist Komplexe eingesetzt, die aus Rhodium und bevorzugt aus trivalenten Phosphorverbindungen als Liganden bestehen. Bekannte Liganden sind beispielsweise Verbindungen aus den Klassen der Phosphine, Phosphite und Phosponite. Eine Übersicht über Hydroformylierung von Olefinen findet sich in B. CORNILS, W. A. HERRMANN, "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", Vol. 1&2, VCH, Weinheim, New York, 1996.

Jedes Katalysatorsystem (Kobalt oder Rhodium) hat seine spezifischen Vorzüge. Je nach Einsatzstoff und Zielprodukt werden unterschiedliche Katalysatorsysteme verwendet. Arbeitet man mit Rhodium und Triphenylphosphin, lassen sich α -Olefine bei niedrigeren Drücken hydroformylieren. Als phosphorhaltiger Ligand wird in der Regel Triphenylphosphin im Überschuss verwendet, wobei ein hohes Ligand/Rhodium-Verhältnis erforderlich ist, um die Selektivität der Reaktion zum kommerziell erwünschten n-Aldehydprodukt zu erhöhen.

US-A-4,694,109 und US-A-4,879,416 betreffen Bisphosphinliganden und ihren Einsatz in der Hydroformylierung von Olefinen bei niedrigen Synthesegasdrücken. Besonders bei der Hydroformylierung von Propen werden mit Liganden dieses Typs hohe Aktivitäten und hohe n/i-Selektivitäten erreicht.

In WO-A-95/30680 werden zweizählige Phosphinliganden und ihr Einsatz in der Katalyse, unter anderem auch in Hydroformylierungsreaktionen, beschrieben.

Ferrocenverbrückte Bisphosphine werden beispielsweise in US-A-4,169,861, US-A-4,201,714 und US-A-4,193,943 als Liganden für Hydroformylierungen offenbart.

Der Nachteil von zweizähligen Phosphinliganden ist die relativ aufwendige Herstellung.
5 Daher ist es oftmals nicht rentabel, solche Systeme in technischen Prozessen einzusetzen.

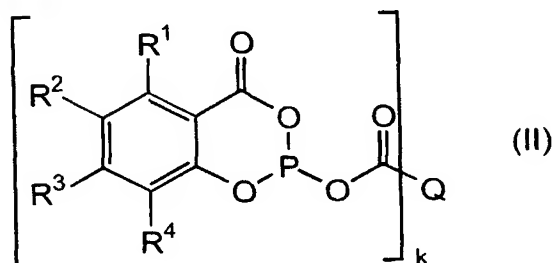
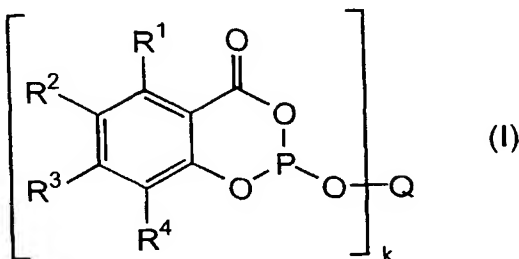
Rhodium-Monophosphit-Komplexe sind geeignete Katalysatoren für die Hydroformylierung von verzweigten Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen, jedoch ist die Selektivität für
10 endständig hydroformylierte Verbindungen gering. Aus EP-A-0 155 508 ist die Verwendung von bisarylensubstituierten Monophosphiten bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von sterisch gehinderten Olefinen, z. B. Isobuten bekannt.

Rhodium-Bisphosphit-Komplexe katalysieren die Hydroformylierung von linearen Olefinen mit end- und innenständigen Doppelbindungen, wobei überwiegend endständig hydroformy-
15 lierte Produkte entstehen, dagegen werden verzweigte Olefine mit innenständigen Doppelbindungen nur in geringem Maße umgesetzt. Diese Phosphite ergeben bei ihrer Koordination an ein Übergangsmetallzentrum Katalysatoren von gesteigerter Aktivität, doch ist das Standzeitverhalten dieser Katalysatorsysteme, unter anderem wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der Phosphitliganden, unbefriedigend. Durch den Einsatz von substituierten Bisaryldiolen als
20 Edukte für die Phosphitliganden, wie in EP-A-0 214 622 oder EP-A-0 472 071 beschrieben, konnten erhebliche Verbesserungen erreicht werden.

Der Literatur zufolge sind die Rhodiumkomplexe dieser Liganden äußerst aktive Hydroformylierungskatalysatoren für α -Olefine. In US-A-4,668,651, US-A-4,748,261 und US-A-4,885,401
25 werden Polyphosphitliganden beschrieben, mit denen α -Olefine, aber auch 2-Buten mit hoher Selektivität zu den terminal hydroformylierten Produkten umgesetzt werden können. In US-A-5,312,996 werden zweizählige Liganden dieses Typs auch zur Hydroformylierung von Butadien eingesetzt.

30 Obgleich die genannten Bisphosphite gute Komplexliganden für Rhodium-Hydroformylierungskatalysatoren sind, ist es wünschenswert, neuartige leicht herstellbare Phosphite zur weiteren Verbesserung ihrer Wirksamkeit beispielsweise in der Hydroformylierung zu entwickeln.

Es wurde überraschend gefunden, dass neue Phosphite der allgemeinen Strukturformel I oder II,



5

wobei R^1 , R^2 , R^3 , und R^4 jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus einwertigen substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, alicyclischen, aromatischen, heteroaromatischen, gemischt aliphatisch-alicyclischen, gemischt aliphatisch-aromatischen, heterocyclischen, gemischt aliphatisch-heterocyclischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, H, F, Cl, Br, I, $-\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_j\text{CF}_3$ mit $j = 0 - 9$, $-\text{OR}^9$, $-\text{COR}^9$, $-\text{CO}_2\text{R}^9$, $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{SR}^9$, $-\text{SO}_2\text{R}^9$, $-\text{SOR}^9$, $-\text{SO}_3\text{R}^9$, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{SO}_2\text{NR}^9\text{R}^{10}$, $-\text{NR}^9\text{R}^{10}$, $-\text{N}=\text{CR}^9\text{R}^{10}$, wobei R^9 und R^{10} unabhängig voneinander aus H, einwertigen substituierten oder unsubstituierten aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind und M ein Alkalimetall-, formal ein halbes Erdalkalimetall-, Ammonium- oder Phosphoniumion ist,

oder benachbarte Reste R^1 bis R^4 zusammen ein kondensiertes substituiertes oder unsubstituiertes aromatisches, heteroaromatisches, aliphatisches, gemischt aromatisch-aliphatisches oder gemischt heteroaromatisch-aliphatisches Ringsystem ausbilden;

Q ein k-binder substituiertes oder unsubstituiertes aliphatisches, alicyclisches, gemischt aliphatisch-alicyclisches, heterocyclisches, gemischt aliphatisch-heterocyclisches, aromatisches, gemischt aliphatisch-aromatisches Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen ist,

wobei aliphatische Anteile von Q Sauerstoff, Schwefel- und/oder Stickstoff enthalten können, k mindestens 2 ist und die Bedeutung von R^1 , R^2 , R^3 , und R^4 in den einzelnen an Q gebundenen Strukturelementen jeweils unterschiedlich sein können, geeignete Komplexliganden sind. Wenn die Reste R^1 bis R^4 in den einzelnen an Q gebundenen Strukturelementen jeweils unterschiedliche Bedeutung haben, so handelt es sich um ein unsymmetrisches Phosphit.

Gegenstand der Erfindung sind auch Komplexe der Phosphitliganden mit einem Metall der 4., 5., 6., 7., 8., 9. oder 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente und deren Herstellung. Weiterhin ist die vorliegende Erfindung auf die Verwendung der Phosphite bzw. der Phosphitmetallkomplexe in der Katalyse, vorzugsweise in der homogenen Katalyse, insbesondere bei der Hydroformylierung von Olefinen, gerichtet.

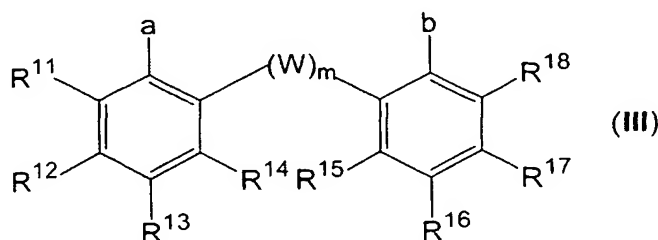
Weitere Aspekte der Erfindung sind ein Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen sowie ein Verfahren zur Herstellung der Phosphitliganden.

15

In bevorzugten Phosphiten gemäß Formel I oder II bilden mindestens zwei benachbarte Reste R^1 bis R^4 zusammen ein kondensiertes aromatisches, heteroaromatisches, aliphatisches, gemischt aromatisch-aliphatisches oder gemischt heteroaromatisch-aliphatisches Ringsystem, das unsubstituiert ist oder mit mindestens einem Rest, ausgewählt aus aliphatischen, alicyclischen, aromatischen, heteroaromatischen, gemischt aliphatisch-alicyclischen, gemischt aliphatisch-aromatischen, heterocyclischen, gemischt aliphatisch-heterocyclischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, F, Cl, Br, I, $-\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_j\text{CF}_3$ mit $j = 0 - 9$, $-\text{OR}^9$, $-\text{COR}^9$, $-\text{CO}_2\text{R}^9$, $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{SR}^9$, $-\text{SO}_2\text{R}^9$, $-\text{SOR}^9$, $-\text{SO}_3\text{R}^9$, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{SO}_2\text{NR}^9\text{R}^{10}$, $-\text{NR}^9\text{R}^{10}$ oder $-\text{N}=\text{CR}^9\text{R}^{10}$, substituiert ist, wobei R^9 , R^{10} und M wie zuvor definiert sind.

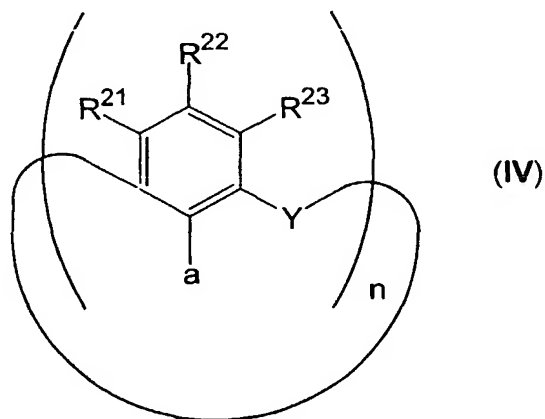
25

In den Phosphiten nach Formel I oder II ist Q bevorzugt ein zwei- bis vierbindiger Rest. Beispielsweise kann Q eine allgemeine Struktur gemäß Formel III aufweisen,



worin R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} und R^{18} wie R^1 bis R^4 in Anspruch 1 oder 2 definiert sind, W der zweiwertige Rest $CR^{19}R^{20}$ ist, wobei R^{19} und R^{20} wie R^9 und R^{10} definiert sind, $m = 0 - 1$ und die Positionen a und b die Anknüpfungspunkte darstellen. Benachbarte Reste R^{11} bis R^{18} können zusammen analog zu R^1 bis R^4 in Formel (I) oder (II) ein kondensiertes substituier-
 5 iertes oder unsubstituiertes aromatisches, heteroaromatisches, aliphatisches, gemischt aromatisch-aliphatisches oder gemischt heteroaromatisch-aliphatisches Ringsystem ausbilden. Vorzugsweise ist das Ringsystem mit mindestens einem Rest, ausgewählt aus aliphatischen, alicyclischen, aromatischen, heteroaromatischen, gemischt aliphatisch-alicyclischen, gemischt aliphatisch-aromatischen, heterocyclischen, gemischt aliphatisch-heterocyclischen Kohlenwas-
 10 serstoffresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, F, Cl, Br, I, $-CF_3$, $-CH_2(CF_2)_jCF_3$ mit $j = 0 - 9$, $-OR^9$, $-COR^9$, $-CO_2R^9$, $-CO_2M$, $-SR^9$, $-SO_2R^9$, $-SOR^9$, $-SO_3R^9$, $-SO_3M$, $-SO_2NR^9R^{10}$, $-NR^9R^{10}$ oder $-N=CR^9R^{10}$, substituiert, wobei R^9 , R^{10} und M wie zuvor definiert sind.

Andere Beispiele für Q sind ein Phenyl-, Naphthyl-, ein Bisarylrest, ein Rest eines Diphenyle-
 15 thers oder ein Calix[n]aren-Rest der allgemeinen Struktur gemäß Formel IV:



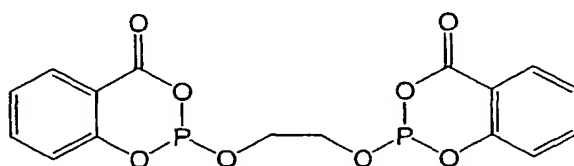
worin R^{21} , R^{22} , und R^{23} unabhängig voneinander ausgewählt sind aus substituierten oder
 20 unsubstituierten aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, H, F, Cl, Br, I, $-CF_3$, $-CH_2(CF_2)_jCF_3$ mit $j = 0 - 9$, $-OR^{24}$, $-COR^{24}$, $-CO_2R^{24}$, $-CO_2M$, $-SR^{24}$, $-SO_2R^{24}$, $-SOR^{24}$, $-SO_3R^{24}$, $-SO_3M$, $-SO_2NR^{24}R^{25}$, $-NR^{24}R^{25}$ und $-N=CR^{24}R^{25}$, wobei R^{24} und R^{25} wie R^9 und R^{10} definiert sind und M ein Alkalimetall-, formal ein halbes Erdalkalimetall-, Ammonium- oder Phosphoniumion ist, oder benachbarte Reste R^{21} bis R^{23}

zusammen ein kondensiertes substituiertes oder unsubstituiertes aromatisches, heteroaromatisches, aliphatisches, gemischt aromatisch-aliphatisches oder gemischt heteroaromatisch-aliphatisches Ringsystem ausbilden; Y der zweiwertige Rest $\text{CR}^{24}\text{R}^{25}$ oder $\text{CR}^{24}\text{R}^{25}\text{-O-CR}^{24}\text{R}^{25}$ ist; $n = 3 - 6$ ist und die Positionen a die Anknüpfungspunkte darstellen oder für OR^{24} stehen, wobei

5 R^{24} und R^{25} wie oben definiert sind.

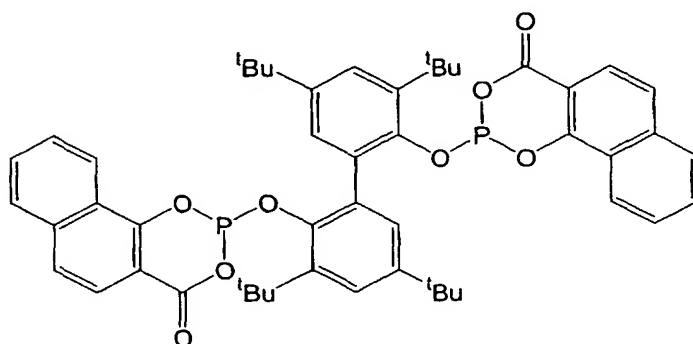
Repräsentative Phosphitliganden gemäß der Formel I oder II sind:

10



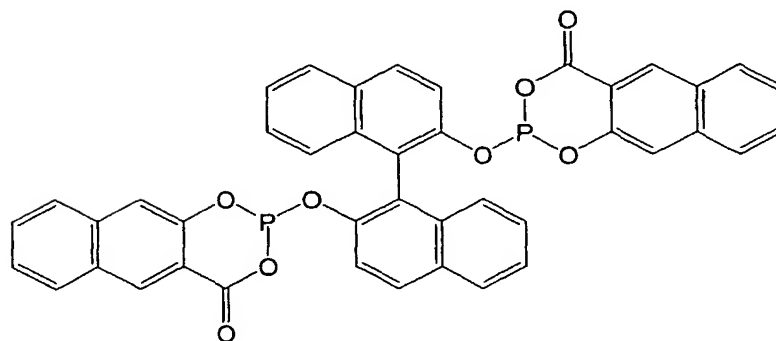
(A)

15



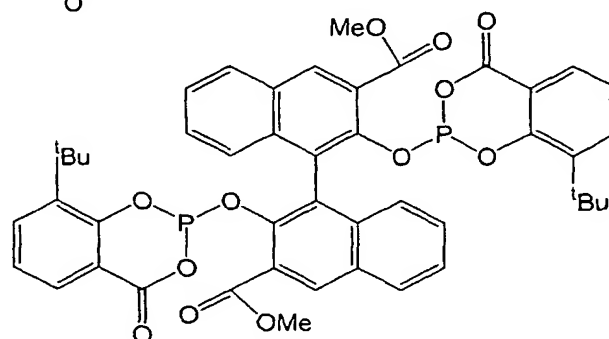
(B)

20



(C)

25

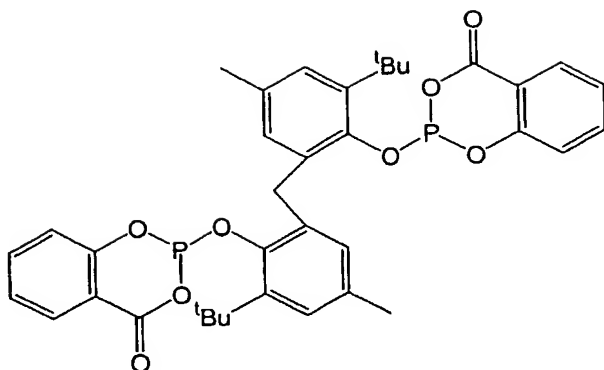


(D)

30

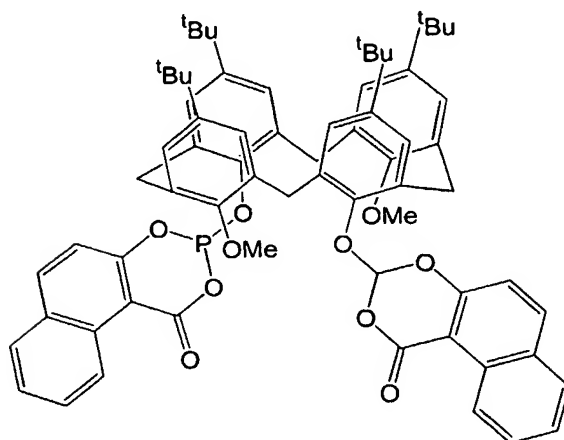
7

5



(E)

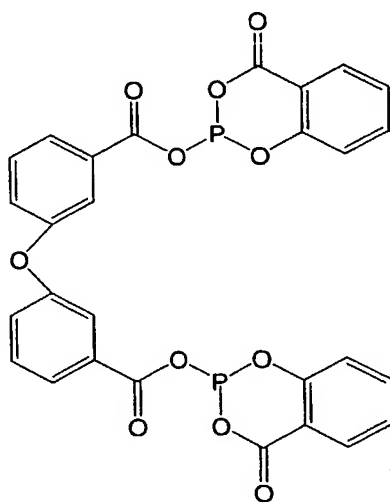
10



(F)

15

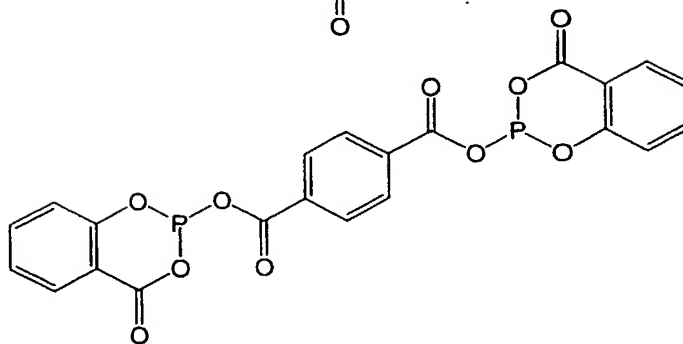
20



(G)

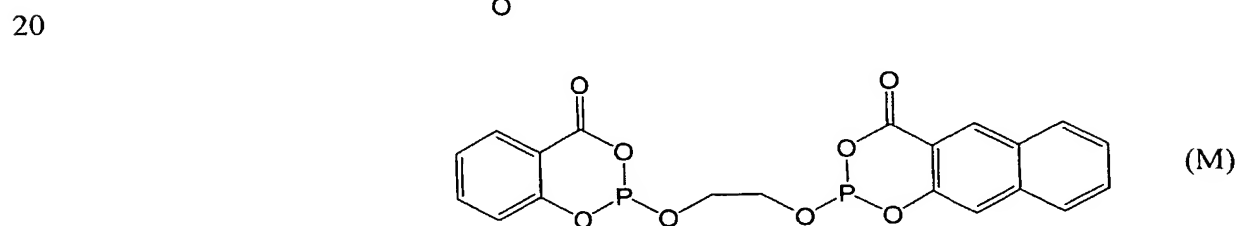
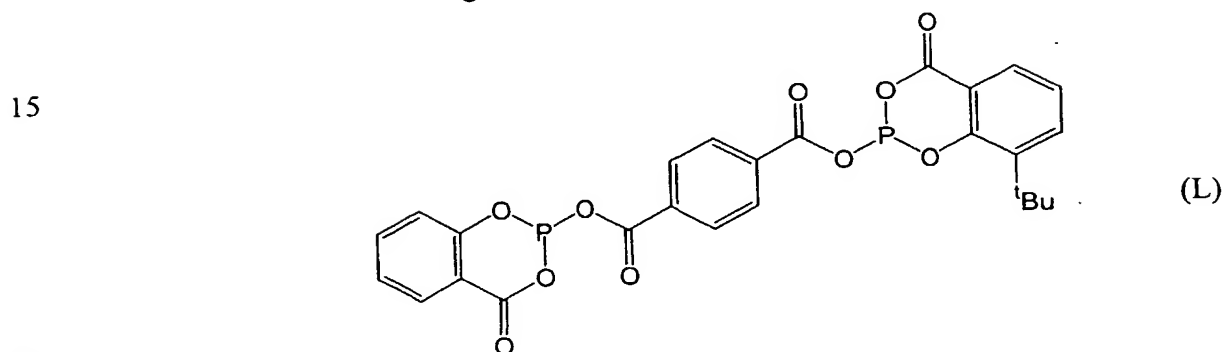
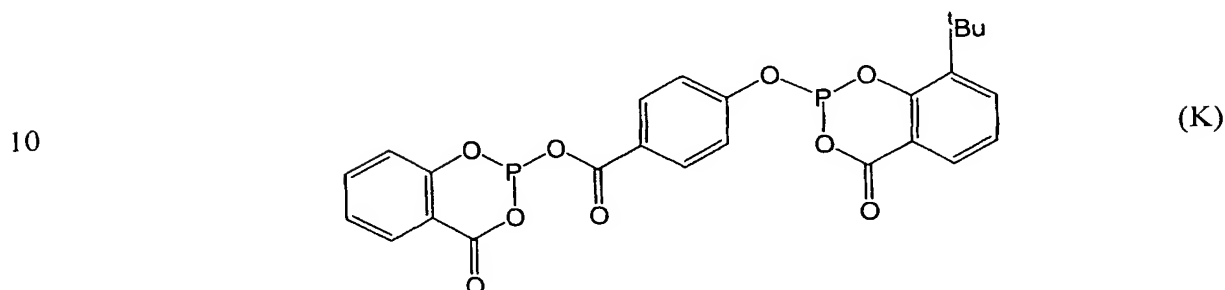
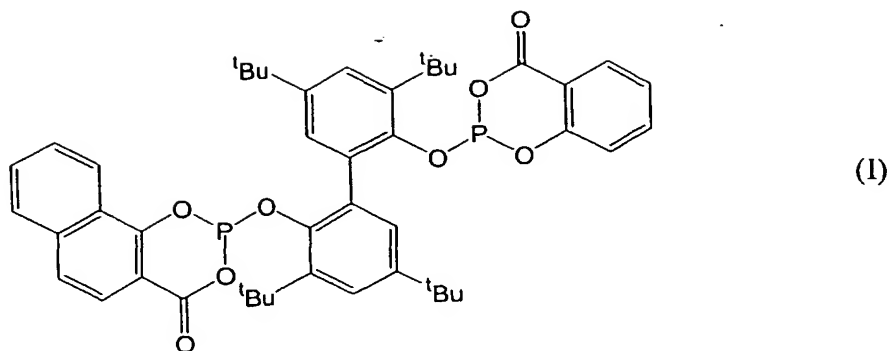
25

30



(H)

8



25

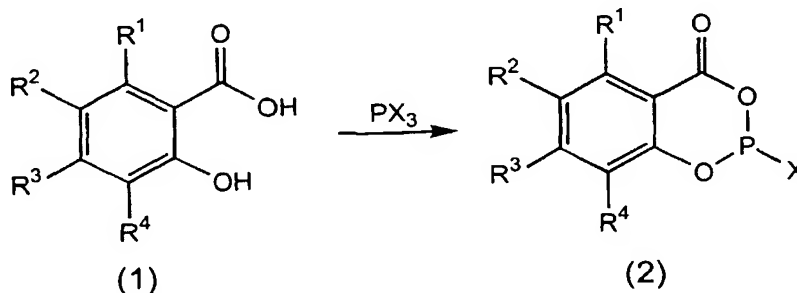
Bei den Beispielen (I) bis (M) handelt es sich um unsymmetrische Phosphite.

Die Phosphite zur erfindungsgemäßen Verwendung können durch eine Folge von Reaktionen von Phosphorhalogeniden mit Alkoholen, Carbonsäuren und/oder α -Hydroxyarylcarbonsäuren, bei denen Halogenatome am Phosphor gegen Sauerstoffgruppen ausgetauscht werden, hergestellt werden. Eine von mehreren Möglichkeiten zur Herstellung der erfindungsgemäßen Phosphite ist der folgende Syntheseweg für Bisphosphite:

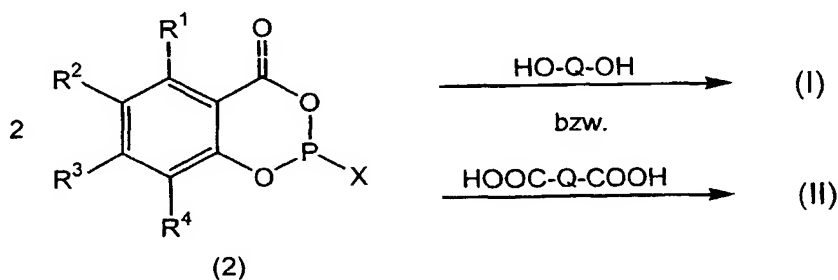
30

In einem ersten Schritt wird eine α -Hydroxyarylcarbonsäure (1) mit einem Phosphortrihalogenid PX_3 , wie etwa PCl_3 , PBr_3 und PJ_3 , vorzugsweise Phosphortrichlorid PCl_3 , in Gegenwart einer Base, die vorzugsweise in äquivalenten oder in katalytischen Mengen eingesetzt wird, zu einem Halogendioxaphosphorinon (2) umgesetzt.

5



In einem zweiten Reaktionsschritt wird aus dem Halogendioxaphosphorinon (2) durch Reaktion mit einem Diol ($HO-Q-OH$) bzw. einer Dicarbonsäure ($HOOC-Q-COOH$) in Gegenwart einer Base, die vorzugsweise in äquivalenten oder in katalytischen Mengen eingesetzt wird, das gewünschte Phosphit (I) bzw. (II) erhalten.



15 Die Reste R^1 bis R^4 und Q haben die zuvor angegebenen Bedeutungen.

Bei der Synthese von unsymmetrischen Bisphosphiten werden im ersten Reaktionsschritt zwei unterschiedlich substituierte Chlordioxaphosphorinone (2a) und (2b) hergestellt, bei denen mindestens ein Rest R^1 bis R^4 in (2a) und (2b) unterschiedliche Bedeutung hat und die dann im zweiten Reaktionsschritt nacheinander mit dem Diol bzw. der Dicarbonsäure in Gegenwart einer Base, die vorzugsweise in äquivalenten oder in katalytischen Mengen eingesetzt wird, umgesetzt werden.

Da die eingesetzten Diole bzw. Dicarbonsäuren und ihre Folgeprodukte häufig fest sind, werden die Umsetzungen im Allgemeinen in Lösungsmitteln durchgeführt. Als Solventien werden nichtprotische Lösungsmittel, die weder mit den Diolen bzw. Dicarbonsäuren noch mit den Phosphorverbindungen reagieren, verwendet. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise

5 Tetrahydrofuran, Ether wie Diethylether oder MTBE (Methyl-tertiärbutylether) oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol.

Bei der Umsetzung von Phosphorhalogeniden mit Alkoholen entsteht Halogenwasserstoff, der durch zugegebene Basen gebunden wird. Beispielsweise werden dafür tertiäre Amine, wie

10 Triethylamin, Pyridin oder N-Methylpyrrolidinon, eingesetzt. Teilweise ist es auch sinnvoll, die Alkohole vor der Reaktion in Metallalkoholate zu überführen, zum Beispiel durch Reaktion mit Natriumhydrid oder Butyllithium.

Die Phosphite sind geeignete Liganden zur Komplexierung von Metallen der 4., 5., 6., 7., 8., 9.

15 oder 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente. Die Komplexe können ein oder mehrere Phosphitliganden und gegebenenfalls weitere Liganden enthalten und sind als Katalysatoren geeignet, vorzugsweise bei der homogenen Katalyse. Beispiele für geeignete Metalle sind Rhodium, Kobalt, Iridium, Nickel, Palladium, Platin, Eisen, Ruthenium, Osmium, Chrom, Molybdän und Wolfram. Insbesondere mit Metallen der 8., 9. oder 10. Gruppe können die

20 resultierenden Komplexe als Katalysatoren für Hydroformylierungs-, Carbonylierungs-, Hydrierungs- und Hydrocyanierungsreaktionen verwendet werden, besonders bevorzugt sind Rhodium, Kobalt, Nickel, Platin und Ruthenium. Beispielsweise ergeben sich in Hydroformylierungsreaktionen besonders bei Einsatz von Rhodium als Katalysatormetall hohe katalytische Aktivitäten. Die Katalysatormetalle kommen in Form von Salzen oder Komplexen zum

25 Einsatz, im Falle von Rhodium z.B. Rhodiumcarbonyl, Rhodiumnitrat, Rhodiumchlorid, $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ (acac = Acetylacetonat), Rhodiumacetat, Rhodiumoctanoat oder Rhodiumnonanoat.

Aus den erfindungsgemäßen Phosphitliganden und dem Katalysatormetall bildet sich unter

30 Reaktionsbedingungen die aktive Katalysatorspezies für die homogene Katalyse, etwa bei der Hydroformylierung bei Kontakt mit Synthesegas ein Carbonylhydridophosphit-Komplex. Die Phosphite und gegebenenfalls weitere Liganden können in freier Form zusammen mit dem Katalysatormetall (als Salz oder Komplex) in die Reaktionsmischung gegeben werden, um die

aktive Katalysatorspezies in situ zu erzeugen. Es ist weiterhin auch möglich, einen Phosphitmetallkomplex, der die o. g. Phosphitliganden und das Katalysatormetall enthält, als Precursor für den eigentlichen katalytisch aktiven Komplex einzusetzen. Diese Phosphitmetallkomplexe werden hergestellt, indem man das entsprechende Katalysatormetall der 4. bis 10. Gruppe in elementarer Form oder in Form einer chemischen Verbindung mit dem Phosphitliganden umsetzt.

Als zusätzliche, im Reaktionsgemisch vorhandene Liganden können phosphorhaltiger Liganden, vorzugsweise Phosphine, Phosphite, Phosphonite oder Phosphinite eingesetzt werden.

10

Beispiele für solche Liganden sind:

Phosphine: Triphenylphosphin, Tris(p-tolyl)phosphin, Tris(m-tolyl)phosphin, Tris(o-tolyl)phosphin, Tris(p-methoxyphenyl)phosphin, Tris(p-dimethylaminophenyl)phosphin, Tricyclohexylphosphin, Tricyclopentylphosphin, Triethylphosphin, Tri-(1-naphthyl)phosphin, Tribenzylphosphin, Tri-n-butylphosphin, Tri-t-butylphosphin.

15

Phosphite: Trimethylphosphit, Triethylphosphit, Tri-n-propylphosphit, Tri-i-propylphosphit, Tri-n-butylphosphit, Tri-i-butylphosphit, Tri-t-butylphosphit, Tris(2-ethylhexyl)phosphit, Triphenylphosphit, Tris(2,4-di-t-butylphenyl)phosphit, Tris(2-t-butyl-4-methoxyphenyl)phosphit, Tris(2-t-butyl-4-methylphenyl)phosphit, Tris(p-kresyl)phosphit. Außerdem sind sterisch gehinderte Phosphitliganden, wie sie unter anderem in EP-A-155 508, US-A-4,668,651, US-A-4,748,261, US-A-4,769,498, US-A-4,774,361, US-A-4,835,299, US-A-4,885,401, US-A-5,059,710, US-A-5,113,022, US-A-5,179,055, US-A-5,260,491, US-A-5,264,616, US-A-5,288,918, US-A-5,360,938, EP-A-472 071, EP-A-518 241 und WO-A-97/20795 beschrieben werden, geeignete Liganden.

20

25

Phosphonite: Methyl-diethoxyphosphin, Phenyl-dimethoxyphosphin, Phenyl-diphenoxyphosphin, 2-Phenoxy-2H-dibenz[c,e][1,2]oxaphosphorin und dessen Derivate, in denen die Wasserstoffatome ganz oder teilweise durch Alkyl- und/oder Arylreste oder Halogenatome ersetzt sind und Liganden, die in WO-A-98/43935, JP-A-09-268152 und DE-A-198 10 794 und in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-199 54 721 und DE-A-199 54 510 beschrieben sind.

30

Gängige Phosphinitliganden sind unter anderem in US-A-5,710,344, WO-A-95/06627, US-A-5,360,938 oder JP-A-07-082281 beschrieben. Beispiele hierfür sind Diphenyl(phenoxy)-phosphin und dessen Derivate, in denen die Wasserstoffatome ganz oder teilweise durch Alkyl- und/oder Arylreste oder Halogenatome ersetzt sind, Diphenyl(methoxy)phosphin und Diphenyl(ethoxy)phosphin.

Die erfindungsgemäßen Phosphite bzw. Phosphitmetallkomplexe können in Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen, bevorzugt mit 2 bis 25 Kohlenstoffatomen, zu den entsprechenden Aldehyden eingesetzt werden. Hierbei werden bevorzugt Phosphitkomplexe mit Metallen der 8. Nebengruppe als Katalysator-Vorläufer verwendet.

Im Allgemeinen werden 1 bis 500 mol, vorzugsweise 1 bis 200 mol, bevorzugter 2 bis 50 mol des erfindungsgemäßen Phosphits pro mol Metall der 8. Nebengruppe eingesetzt. Frischer Phosphitligand kann zu jedem Zeitpunkt der Reaktion zugesetzt werden, um die Konzentration an freiem Liganden konstant zu halten.

Die Konzentration des Metalls im Reaktionsgemisch liegt im Bereich von 1 ppm bis 1000 ppm, vorzugsweise im Bereich von 5 ppm bis 300 ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionsmischung.

20

Die mit den erfindungsgemäßen Phosphiten bzw. den entsprechenden Metallkomplexen durchgeführten Hydroformylierungsreaktionen erfolgten nach bekannten Vorschriften, wie z. B. in J. FALBE, "New Syntheses with Carbon Monoxide", Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Seite 95 ff., (1980) beschrieben. Die Olefinverbindung(en) wird (werden) in Gegenwart des Katalysators mit einem Gemisch aus CO und H₂ (Synthesegas) zu den um ein C-Atom reicheren Aldehyden umgesetzt.

Die Reaktionstemperaturen für ein Hydroformylierungsverfahren mit den erfindungsgemäßen Phosphiten bzw. Phosphitmetallkomplexen als Katalysator liegen vorzugsweise zwischen 40 °C und 180 °C und bevorzugter zwischen 75 °C und 140 °C. Die Drücke, unter denen die Hydroformylierung abläuft, betragen vorzugsweise 1 - 300 bar Synthesegas und bevorzugter 10 - 64 bar. Das Molverhältnis zwischen Wasserstoff und Kohlenmonoxid (H₂/CO) im Synthesegas beträgt vorzugsweise 10/1 bis 1/10 und bevorzugter 1/1 bis 2/1.

Der Katalysator bzw. der Ligand ist homogen im Hydroformylierungsgemisch, bestehend aus Edukten (Olefinen und Synthesegas) und Produkten (Aldehyden, Alkoholen, im Prozess gebildete Hochsieder), gelöst. Optional kann zusätzlich ein Lösungsmittel verwendet werden.

- 5 Aufgrund ihres hohen Molekulargewichtes besitzen die erfindungsgemäßen Phosphite eine geringe Flüchtigkeit. Sie können daher einfach von den leichter flüchtigen Reaktionsprodukten abgetrennt werden. Sie sind in den gängigen organischen Solventien ausreichend gut löslich.

- Die Edukte für die Hydroformylierung sind Olefine oder Gemische von Olefinen mit 2 bis 25 Kohlenstoffatomen mit end- oder innenständiger C=C-Doppelbindung. Sie können geradkettig, verzweigt oder von cyclischer Struktur sein und auch mehrere olefinisch ungesättigte Gruppen aufweisen. Beispiele sind Propen; 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten, Isobuten, Butadien, Mischungen der C₄-Olefine; C₅-Olefine wie 1-Penten, 2-Penten, 2-Methylbuten-1, 2-Methylbuten-2, 3-Methylbuten-1; C₆-Olefine wie 1-Hexen, 2-Hexen, 3-Hexen, das bei der Dimerisierung von Propen anfallende C₆-Olefinmisch (Dipropen); C₇-Olefine wie 1-Hepten, weitere n-Heptene, 2-Methyl-1-hexen, 3-Methyl-1-hexen; C₈-Olefine wie 1-Octen, weitere n-Octene, 2-Methylheptene, 3-Methylheptene, 5-Methylhepten-2, 6-Methylhepten-2, 2-Ethylhexen-1, das bei der Dimerisierung von Butenen anfallende isomere C₈-Olefinmisch (Dibuten); C₉-Olefine wie 1-Nonen, weitere n-Nonene, 2-Methyloctene, 3-Methyloctene, das bei der Trimerisierung von Propen anfallende C₉-Olefinmisch (Tripropen); C₁₀-Olefine wie n-Decene, 2-Ethyl-1-octen; C₁₂-Olefine wie n-Dodecene, das bei der Tetramerisierung von Propen oder der Trimerisierung von Butenen anfallende C₁₂-Olefinmisch (Tetrapropen oder Tributen), C₁₄-Olefine wie n-Tetradecene, C₁₆-Olefine wie n-Hexadecene, das bei der Tetramerisierung von Butenen anfallende C₁₆-Olefinmisch (Tetrabuten) sowie durch Cooligomerisierung von Olefinen mit unterschiedlicher C-Zahl (bevorzugt 2 bis 4) hergestellte Olefinmische, gegebenenfalls nach destillativer Trennung in Fraktionen mit gleicher oder ähnlicher C-Zahl. Ebenfalls können Olefine oder Olefinmische, die durch Fischer-Tropsch-Synthese erzeugt werden, eingesetzt werden, sowie Olefine, die durch Oligomerisierung von Ethen erhalten werden oder die über Methathesereaktionen oder Telomerisationsreaktion zugänglich sind.

Bevorzugte Edukte sind allgemein α -Olefine wie Propen, 1-Buten, 2-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, sowie Dimere und Trimere des Butens (Dibuten, Di-n-buten, Di-iso-buten, Tributen).

Die Hydroformylierung kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Beispiele für technische Ausführungen sind Rührkessel, Blasensäulen, Strahldüsenreaktoren, Rohrreaktoren, oder Schlaufenreaktoren, die zum Teil kaskadiert und/oder mit Einbauten versehen sein können.

5

Die Reaktion kann durchgehend oder in mehreren Stufen erfolgen. Die Trennung der entstandenen Aldehydverbindungen und des Katalysators kann durch eine herkömmliche Methode, wie Fraktionierung, durchgeführt werden. Technisch kann dies beispielsweise über eine Destillation, über einen Fallfilmverdampfer oder einen Dünnschichtverdampfer erfolgen. Die
10 gilt besonders, wenn der Katalysator in einem hochsiedenden Lösungsmittel gelöst von den niedriger siedenden Produkten abgetrennt wird. Die abgetrennte Katalysatorlösung kann für weitere Hydroformylierungen verwendet werden. Bei Einsatz niederer Olefine (z. B. Propen, Buten, Penten) ist auch ein Austrag der Produkte aus dem Reaktor über die Gasphase möglich.

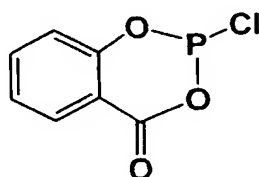
15 Die folgenden Beispiele veranschaulichen die vorliegende Erfindung.

Beispiele

Bei allen Beispielen wurde mit Standard-Schlenk-Technik unter Schutzgas gearbeitet. Die
20 Lösungsmittel wurden vor Gebrauch über geeigneten Trocknungsmitteln getrocknet.

Chlorverbindung A

25

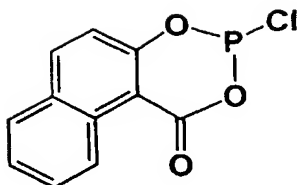


30

Chlorverbindung A (2-Chlor-4H-1,3,2-benzodioxaphosphorin-4-on) wurde von Fa. Aldrich, Taufkirchen, bezogen und verwendet wie geliefert.

Chlorverbindung B

5



Die Darstellung der Chlorverbindung B erfolgte ausgehend von 2-Hydroxy-1-naphthalincarbonsäure in Anlehnung an BE 667036, Farbwerke Hoechst AG, 1966 ;Chem. Abstr. 65 (1966) 13741d. Die nachfolgende Synthesebeschreibung verdeutlicht das Vorgehen:

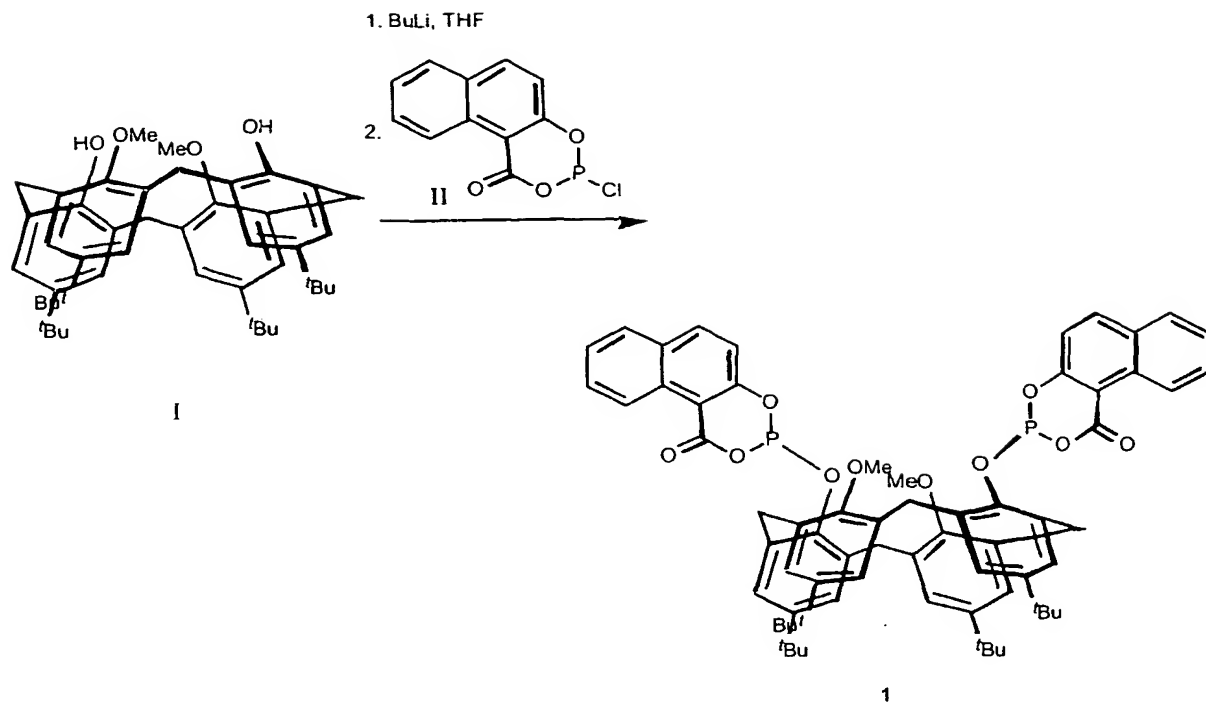
Umsetzung von 2-Hydroxy-1-naphthalincarbonsäure mit Phosphortrichlorid

In einem sekurierten 250 ml Schlenkrohr werden 9.22 g (0.049 mol) 2-Hydroxy-1-naphthalincarbonsäure, 200 ml getrocknetes Toluol und 0.48 g (0.005 mol) N-Methyl-2-pyrrolidinon vorgelegt. Zu dieser Mischung wird unter Rühren langsam 10.14 g (0.073 mol) Phosphortrichlorid zugegeben. Nach Anschluß des Schlenkrohres an eine Abgasleitung mit einem Gasdurchflussmesser wird die Reaktionsmischung vorsichtig auf 95 °C erhitzt und 5 h bei dieser Temperatur gehalten. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung filtriert und das Lösemittel des Filtrats im Vakuum entfernt.

Ausbeute : 11.01 g (44.6 mmol), entsprechend 91.0 % der Theorie.

^{31}P -NMR (Toluol- D_8) : δ 150.9 ppm

Herstellung von Calix[4]aren-bis-*O*-acylphosphit 1 (Diastereomerengemisch)



1.85 ml einer Lösung von n-Butyllithium (1.6 mol/l, 2.96 mmol) in Hexan wurde langsam bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 1.0 g (1.48 mmol) *p*-*tert*-Butyl-bis-dimethoxycalix[4]aren I, gelöst in 40 ml THF gegeben. Die resultierende Lösung wurde 2 h bei

5 RT gerührt. Anschließend wurden 0.75 g (2.96 mmol) von 3-Chlor-2,4-dioxa-3-phosphaphenanthren-1-on II, gelöst in 5 ml THF, über eine Kanüle hinzugegotropft. Eine Farbänderung von farblos zu gelblich erfolgte nach vollendeter Zugabe. Die Lösung wurde über Nacht gerührt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels erhielt man rohes Bisphosphit 1 als gelben Feststoff. Das Produkt wurde gereinigt durch Lösen in 30 ml CH₂Cl₂ und Filtration durch

10 Celite® Kieselgur-Filterhilfe. Nach Einengen der Lösung bei 50°C wurde 1 als gelblicher luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.24 g (1.26 mol, 85 %);

m.p. 278°C.

¹H-NMR in CDCl₃ (400.1 MHz): δ = 0.51 (s, 18 H, C(CH₃)₃); 0.53 (s, 18 H, C(CH₃)₃); 0.92 (s, 18 H, C(CH₃)₃); 0.95 (s, 18 H, C(CH₃)₃); 3.10 (d, 4 H, ²J(HH) = 12.8 Hz, Ar-CH₂-Ar); 3.11 (d, 4 H, ²J(HH) = 13.0 Hz, Ar-CH₂-Ar); 3.68 (s, 6 H, O-CH₃); 3.73 (s, 6 H, O-CH₃); 4.26 (d, 4 H, ²J(HH) = 12.4 Hz, Ar-CH₂-Ar); 4.35 (d, 4 H, ²J(HH) = 12.8 Hz, Ar-CH₂-Ar); 6.11 (d, 2 H, ⁴J(HH) = 2.4 Hz, Ar-H); 6.13 (d, 2 H, ⁴J(HH) = 2.3 Hz, Ar-H); 6.38 (d, 2 H, ⁴J(HH) = 2.3 Hz, Ar-H); 6.42 (d, 2 H, ⁴J(HH) = 2.2 Hz, Ar-H); 6.55 (d, 2 H, ⁴J(HH) = 2.2 Hz, Ar-H); 6.62 (d, 2

H, $^4J(\text{HH}) = 2.3 \text{ Hz}$, Ar-H); 6.63 (d, 4 H, $^4J(\text{HH}) = 2.3 \text{ Hz}$, Ar-H); 7.07 - 7.88 (m, 20 H, Naph-H); 8.96 (d, 2 H, $^3J(\text{HH}) = 8.0 \text{ Hz}$, Naph-H); 8.99 (d, 2 H, $^3J(\text{HH}) = 7.9 \text{ Hz}$, Naph-H).

^{13}C -NMR in CDCl_3 (100.6 MHz): $\square = 30.48$ (s, 6 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 30.66 (s, 6 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 31.30 (s, 6 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 31.33 (s, 6 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 32.06 (s, 4 C, Ar-CH₂-Ar); 32.10 (s, 4 C, Ar-CH₂-Ar); 33.82 (s, 2 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 33.84 (s, 2 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 33.85 (s, 2 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 33.87 (s, 2 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 61.01 (s, 2 C, O-CH₃); 61.28 (s, 2 C, O-CH₃); 118.49 (s, 4 C, Naph-C); 124.79 - 129.50 (m, 40 C, Ar-C and Naph-C); 129.87 - 146.21 (m, 48 C, Ar-C_{quart.} and Naph-C_{quart.}).

^{31}P -NMR in CDCl_3 (81.0 MHz): $\square = 102.3, 103.5, 104.1, 104.6$.

EI-MS, m/z (%): 1108 (4) $[\text{M}]^+$; 892 (5) $[\text{M} + \text{H} - \text{R}]^+$; 675 (50) $[\text{M} - 2 \text{R}]^+$.

10 Elementaranalyse:

$\text{C}_{68}\text{H}_{70}\text{O}_{10}\text{P}_2$ (1109.25)	ber.:	C 73.63	H 6.36	P 5.58
	gef.:	C 70.13	H 6.37	P 5.30

Hydroformylierung von 1-Octen unter Verwendung von Calix[4]aren-bis-*O*-acylphosphit 1

15

Die Hydroformylierungen wurden in einem Buddeberg-200ml-Autoklaven mit Druckkonstanthaltung, Gasflußmessung und Begasungsrührer durchgeführt. Der Autoklav wurde unter Argonatmosphäre mit 10 ml einer 0.604 mM Lösung des Rhodiums in Form von $[\text{Rh}(1,5\text{-cyclooctadien})\text{acac}]$ (acac = Acetylacetonat-Anion) als Katalysatorvorstufe, 5 ml Toluol als GC-Standard und den entsprechenden Mengen an THF und Calix[4]aren-bis-*O*-acylphosphit 1 befüllt. In die Druckpipette wurden 15 ml 1-Octen eingespeist. Das Gesamtvolumen der Reaktionslösung betrug 56 ml. Nach Austausch der Argonatmosphäre durch Spülen mit Synthesegas (CO/H_2 1:1) wurde das Rhodium-Ligand-Gemisch unter Rühren (1500 U/min) bei einem Synthesegasdruck von 30-33 bar auf 100 bzw. 120°C aufgeheizt. Bei Erreichen der gewünschten Reaktionstemperatur wurde der Synthesegasdruck auf 40 bzw. 50 bar erhöht und während der gesamten Reaktionsdauer über einen Druckregler konstant gehalten. Nach der Zugabe des Olefins wurde der Gasverbrauch mittels eines Hitec-Gasdurchflussmessers der Fa. Bronkhorst (NL) registriert. Die Reaktionsdauer der Hydroformylierungsversuche betrug jeweils 3 h. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, der Autoklav entspannt und mit Argon gespült. 2 ml der Autoklavenlösung wurden mit 10 ml Pentan versetzt und gaschromatographisch analysiert, wobei keine nachweisbare Olefinhydrierung und Alkoholbildung detektiert wurde.

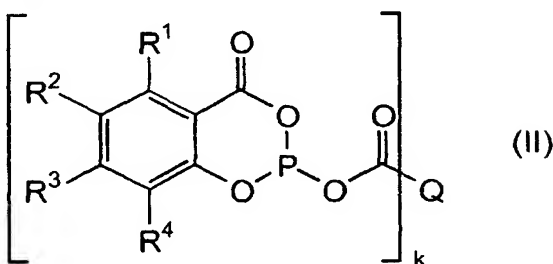
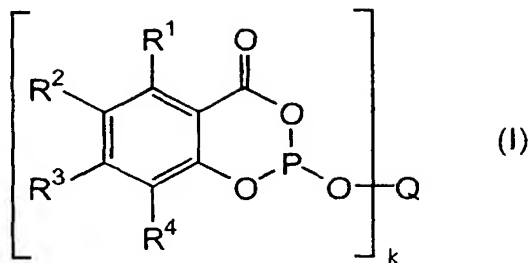
Table 1: Hydroformylierung von 1-Octen

Molverhältnis Rh:Bisphosphit	C ₉ - Aldehyde insge- samt, davon	geradket- tiger C ₉ - Aldehyd	verzweigte C ₉ -Aldehyde			<i>n/iso</i> [Mol%]
	Ausbeute [Mol%]	<i>n</i> -C ₉ [Mol%]	<i>i</i> -C ₈ [Mol%]	<i>i</i> -C ₇ [Mol%]	<i>i</i> -C ₆ [Mol%]	
1:1	83.3	53.4	35.1	7.3	4.2	1.15
1:2	85.4	58.9	34.0	5.0	2.1	1.43
1:10	46.0	59.2	39.0	1.5	0.3	1.45

n-C₉ = Nonanal5 *i*-C₈ = 2-Methyloctanal*i*-C₇ = 2-Ethylheptanal*i*-C₆ = 2-Propylhexanal*n/iso* = Verhältnis von Nonanal/Summe aller verzweigten C₉-Aldehyde.

PATENTANSPRÜCHE

1) Phosphite gemäß Formel I oder II



wobei R^1 , R^2 , R^3 , und R^4 jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus einwertigen substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, alicyclischen, aromatischen, heteroaromatischen, gemischt aliphatisch-alicyclischen, gemischt aliphatisch-aromatischen, heterocyclischen, gemischt aliphatisch-heterocyclischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, H, F, Cl, Br, I, $-\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_j\text{CF}_3$ mit $j = 0 - 9$, $-\text{OR}^9$, $-\text{COR}^9$, $-\text{CO}_2\text{R}^9$, $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{SR}^9$, $-\text{SO}_2\text{R}^9$, $-\text{SOR}^9$, $-\text{SO}_3\text{R}^9$, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{SO}_2\text{NR}^9\text{R}^{10}$, $-\text{NR}^9\text{R}^{10}$, $-\text{N}=\text{CR}^9\text{R}^{10}$, wobei R^9 und R^{10} unabhängig voneinander aus H, einwertigen substituierten oder unsubstituierten aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind und M ein Alkalimetall-, formal ein halbes Erdalkalimetall-, Ammonium- oder Phosphoniumion ist,

oder benachbarte Reste R^1 bis R^4 zusammen ein kondensiertes substituiertes oder unsubstituiertes aromatisches, heteroaromatisches, aliphatisches, gemischt aromatisch-aliphatisches oder gemischt heteroaromatisch-aliphatisches Ringsystem ausbilden;

Q ein k-binder substituiertes oder unsubstituiertes aliphatisches, alicyclisches, gemischt aliphatisch-alicyclisches, heterocyclisches, gemischt aliphatisch-heterocyclisches, aromatisches, heteroaromatisches, gemischt aliphatisch-aromatisches Kohlenwasserstoffrest mit 1

bis 50 Kohlenstoffatomen ist, wobei aliphatische Anteile von Q Sauerstoff, Schwefel- und/oder Stickstoff enthalten können,

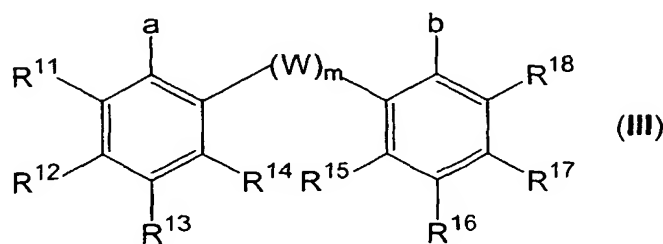
k mindestens 2 ist und die Bedeutung von R^1 , R^2 , R^3 , und R^4 in den einzelnen an Q gebundenen Strukturelementen jeweils unterschiedlich sein können.

5

2. Phosphit nach Anspruch 1, wobei mindestens zwei benachbarte Reste R^1 bis R^4 zusammen ein kondensiertes aromatisches, heteroaromatisches, aliphatisches, gemischt aromatisch-aliphatisches oder gemischt heteroaromatisch-aliphatisches Ringsystem ausbilden, das unsubstituiert ist oder mit mindestens einem Rest, ausgewählt aus aliphatischen, alicyclischen, aromatischen, heteroaromatischen, gemischt aliphatisch-alicyclischen, gemischt aliphatisch-aromatischen, heterocyclischen, gemischt aliphatisch-heterocyclischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, F, Cl, Br, I, $-\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_j\text{CF}_3$ mit $j = 0 - 9$, $-\text{OR}^9$, $-\text{COR}^9$, $-\text{CO}_2\text{R}^9$, $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{SR}^9$, $-\text{SO}_2\text{R}^9$, $-\text{SOR}^9$, $-\text{SO}_3\text{R}^9$, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{SO}_2\text{NR}^9\text{R}^{10}$, $-\text{NR}^9\text{R}^{10}$, oder $-\text{N}=\text{CR}^9\text{R}^{10}$, substituiert ist, wobei R^9 , R^{10} und M wie in Anspruch 1 definiert sind.

15

3. Phosphit nach Anspruch 1 oder 2, wobei Q ein zweibindiger Kohlenwasserstoffrest gemäß Formel III



20

ist und R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} und R^{18} wie R^1 bis R^4 in Anspruch 1 oder 2 definiert sind,

W der zweiwertige Rest $\text{CR}^{19}\text{R}^{20}$, wobei R^{19} und R^{20} wie R^9 und R^{10} definiert sind,

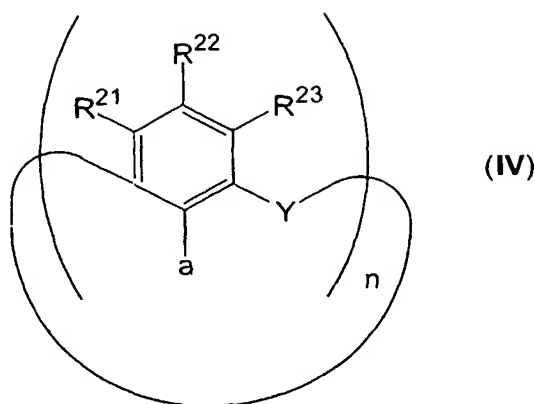
$m = 0 - 1$ und

25

die Positionen a und b die Anknüpfungspunkte darstellen.

4. Phosphit nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei Q ein Calix[n]arenrest gemäß Formel IV

21



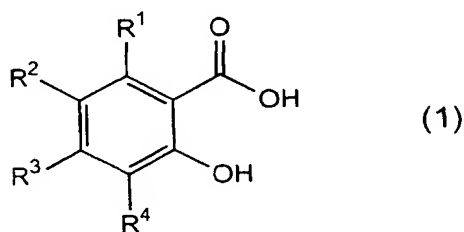
ist, wobei R^{21} , R^{22} , und R^{23} unabhängig voneinander ausgewählt sind aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, H, F, Cl, Br, I, $-\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_j\text{CF}_3$ mit $j = 0 - 9$, $-\text{OR}^{24}$, $-\text{COR}^{24}$, $-\text{CO}_2\text{R}^{24}$, $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{SR}^{24}$, $-\text{SO}_2\text{R}^{24}$, $-\text{SOR}^{24}$, $-\text{SO}_3\text{R}^{24}$, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{SO}_2\text{NR}^{24}\text{R}^{25}$, $-\text{NR}^{24}\text{R}^{25}$, $-\text{N}=\text{CR}^{24}\text{R}^{25}$, wobei R^{24} und R^{25} wie R^9 und R^{10} definiert sind und M ein Alkalimetall-, formal ein halbes Erdalkalimetall-, Ammonium- oder Phosphoniumion ist, oder benachbarte Reste R^{21} bis R^{23} zusammen ein kondensiertes substituiertes oder unsubstituiertes aromatisches, heteroaromatisches, aliphatisches, gemischt aromatisch-aliphatisches oder gemischt heteroaromatisch-aliphatisches Ringsystem ausbilden; Y der zweiwertige Rest $\text{CR}^{24}\text{R}^{25}$ oder $\text{CR}^{24}\text{R}^{25}-\text{O}-\text{CR}^{24}\text{R}^{25}$ ist, $n = 3 - 6$ ist und die Positionen a die Anknüpfungspunkte darstellen oder für OR^{24} stehen, wobei R^{24} und R^{25} wie oben definiert sind.

5. Phosphitmetallkomplex, enthaltend ein Metall der 4., 5., 6., 7., 8., 9. oder 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente und ein oder mehrere Phosphite gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4.

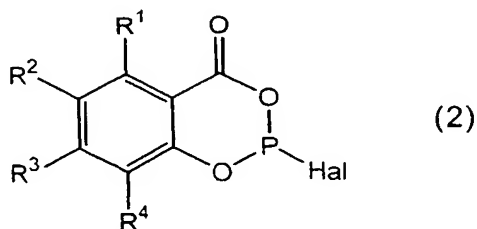
20

6. Phosphitmetallkomplex nach Anspruch 5, wobei das Metall Rhodium, Platin, Palladium, Kobalt oder Ruthenium ist.

7. Verwendung eines Phosphits gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 oder eines Phosphitmetallkomplexes nach Anspruch 5 oder 6 in der Katalyse.
8. Verwendung eines Phosphits gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 oder eines Phosphitmetallkomplexes nach Anspruch 5 oder 6 in der homogenen Katalyse
9. Verwendung eines Phosphits gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 oder eines Phosphitmetallkomplexes nach Anspruch 5 oder 6 in einem Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen.
10. Verwendung nach Anspruch 9, wobei weitere phosphorhaltige Liganden anwesend sind.
11. Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen, umfassend die Umsetzung eines Monoolefins oder Monoolefingemisches mit einem Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Phosphitmetallkomplex nach Anspruch 5 oder 6.
12. Verfahren zur Herstellung eines Phosphits nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend
(a) Umsetzung einer α -Hydroxyarylcarsbonsäure gemäß Formel (1)



mit PCl_3 , PBr_3 oder PI_3 in Gegenwart einer Base unter Ausbildung eines Halogendi-oxaphosphorinons gemäß Formel (2), wobei Hal = Cl, Br oder I, und



(b) Umsetzung des Halogendioxaphosphorinons (2) in Gegenwart einer Base mit

- (i) einem Diol HO-Q-OH, um ein Phosphit gemäß Formel (I) zu erhalten, oder
- (ii) einer Dicarbonsäure HOOC-Q-COOH, um ein Phosphit gemäß Formel (II) zu erhalten,

5 wobei R¹ bis R⁴ und Q wie in Anspruch 1 definiert sind.

13. Verfahren zur Herstellung eines Phosphits nach Anspruch 12, wobei in Schritt (a) zwei unterschiedlich substituierte Halogendioxaphosphorinone (2a) und (2b) synthetisiert werden, die dann in Schritt (b)(i) nacheinander mit einem Diol oder in Schritt (b)(ii) nacheinander mit einer Dicarbonsäure umgesetzt werden, um ein unsymmetrisches Phosphit zu erhalten.

10

14. Verfahren zur Herstellung eines Phosphitmetallkomplexes nach Anspruch 5 oder 6, umfassend die Umsetzung eines Metalls der 4., 5., 6., 7., 8., 9. oder 10. Gruppe des Periodensystems in elementarer Form oder in Form einer chemischen Verbindung mit einem Phosphit nach einem der Ansprüche 1 bis 4.

15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intel. Patent Application No

PCT/EP 02/08798

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07F9/6574 C07F15/00 B01J31/22 C07C45/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>SIEDENTOP T. ET AL.: "Synthese und Komplexierung phosphorylierte spacer-modifizierter Glucosederivate" ZEITSCHRIFT FUR NATURFORSCHUNG, TEIL B: ANORGANISCHE CHEMIE, ORGANISCHE CHEMIE., vol. 55, no. 10, - October 2000 (2000-10) pages 956-960, XP002223607 VERLAG DER ZEITSCHRIFT FUR NATURFORSCHUNG. TUBINGEN., DE ISSN: 0932-0776 Schema 2 und Seite 959, Darstellung von 7 --- -/--</p>	1,2



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 December 2002

Date of mailing of the international search report

27/12/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Beslier, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 02/08798

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	SELENT D ET AL: "NEW PHOSPHORUS LIGANDS FOR THE RHODIUM-CATALYZED ISOMERIZATION/HYDROFORMYLATION OF INTERNAL OCTENES" ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, VERLAG CHEMIE. WEINHEIM, DE, vol. 40, no. 9, 4 May 2001 (2001-05-04), pages 1696-1698, XP001009251 ISSN: 0570-0833 the whole document ---	1-14
P,X	EP 1 201 675 A (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH) 2 May 2002 (2002-05-02)	1,3,5-14
P,Y	Seite 10, Verbindung 6g the whole document ---	1-14
P,X	KUNZE C ET AL: "CALIX(4)ARENE-BASED BIS-PHOSPHONITES, BIS-PHOSPHITES, AND BIS-O-ACYL-PHOSPHITES AS LIGANDS IN THE RHODIUM(I)-CATALYZED HYDROFORMYLATION OF 1-OCTENE" ZEITSCHRIFT FUER ANORGANISCHE UND ALLGEMEINE CHEMIE, VERLAG VON LEOPOLD VOSS, LEIPZIG, DE, vol. 628, no. 4, 2002, pages 779-787, XP008010119 ISSN: 0044-2313 the whole document -----	1,2,4-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
information on patent family members

Intel. Patent Application No

PCT/EP 02/08798

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1201675	A	02-05-2002	DE 10053272 A1	08-05-2002
			EP 1201675 A1	02-05-2002
			JP 2002193987 A	10-07-2002
			US 2002111487 A1	15-08-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/08798

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07F9/6574 C07F15/00

B01J31/22

C07C45/50

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07F B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	SIEDENTOP T. ET AL.: "Synthese und Komplexierung phosphorylierte spacer-modifizierter Glucosederivate" ZEITSCHRIFT FÜR NATURFORSCHUNG, TEIL B: ANORGANISCHE CHEMIE, ORGANISCHE CHEMIE., Bd. 55, Nr. 10, - Oktober 2000 (2000-10) Seiten 956-960, XP002223607 VERLAG DER ZEITSCHRIFT FÜR NATURFORSCHUNG. TUBINGEN., DE ISSN: 0932-0776 Schema 2 und Seite 959, Darstellung von 7 --- -/--	1,2

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Dezember 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/12/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Beslier, L

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	SELENT D ET AL: "NEW PHOSPHORUS LIGANDS FOR THE RHODIUM-CATALYZED ISOMERIZATION/HYDROFORMYLATION OF INTERNAL OCTENES" ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, VERLAG CHEMIE. WEINHEIM, DE, Bd. 40, Nr. 9, 4. Mai 2001 (2001-05-04), Seiten 1696-1698, XP001009251 ISSN: 0570-0833 das ganze Dokument ----	1-14
P,X	EP 1 201 675 A (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH) 2. Mai 2002 (2002-05-02)	1,3,5-14
P,Y	Seite 10, Verbindung 6g das ganze Dokument ----	1-14
P,X	KUNZE C ET AL: "CALIX(4)ARENE-BASED BIS-PHOSPHONITES, BIS-PHOSPHITES, AND BIS-O-ACYL-PHOSPHITES AS LIGANDS IN THE RHODIUM(I)-CATALYZED HYDROFORMYLATION OF 1-OCTENE" ZEITSCHRIFT FUER ANORGANISCHE UND ALLGEMEINE CHEMIE, VERLAG VON LEOPOLD VOSS, LEIPZIG, DE, Bd. 628, Nr. 4, 2002, Seiten 779-787, XP008010119 ISSN: 0044-2313 das ganze Dokument -----	1,2,4-14

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/08798

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1201675 A	02-05-2002	DE 10053272 A1	08-05-2002
		EP 1201675 A1	02-05-2002
		JP 2002193987 A	10-07-2002
		US 2002111487 A1	15-08-2002